

(30. 04. 2004)



REC'D 21 MAY 2004

WIPO

PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Aktenzeichen:

103 16 418.9

Anmeldetag:

10. April 2003

Anmelder/Inhaber:

BASF Aktiengesellschaft,
67056 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung:

Verwendung einer ionischen Flüssigkeit

IPC:

C 09 K 5/10

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 08. April 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Stemme

Stemme

BASF Aktiengesellschaft

10. April 2003
B03/0056 IB/HKE/KUD/arw

5

Verwendung einer ionischen Flüssigkeit

Die Erfindung betrifft die Verwendung einer ionischen Flüssigkeit als Wärmeträger.

Chemische Reaktionen verlaufen häufig unter Freisetzung oder unter Zuführung von Wärme. Die Zu- oder Abführung von Wärme erfolgt dabei oft indirekt über einen Wärmeträger, der vom Reaktionsgemisch getrennt ist. Wärmeträger werden aus handelsüblichen Produkten, insbesondere anhand der folgenden notwendigen und erwünschten Eigenschaften ausgewählt:

15

- chemische Beständigkeit im gewünschten Druck- und Temperaturbereich,
- günstige Stoffwerte, insbesondere niedrige Viskosität, hohe Dichte, hohe Wärmeleitfähigkeit und hohe spezifische Wärme,
- 20 - niedrige Stock- oder Erstarrungstemperatur,
- nicht brennbar,
- nicht korrodierend,
- bei Anwendung ohne Aggregatzustandsänderung: niedriger Dampfdruck,
- nicht giftig oder ätzend, keine Geruchsbelästigung,
- 25 - niedrige Gesamtkosten, insbesondere in Anschaffung, Nachfüllung, Pflege und Wechsel. (Nach Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 2, Verlag Chemie, Weinheim, Seiten 446 bis 449.

30

Bekannte, häufig benutzte Wärmeträger sind Wasser, Alkalimetall- (Natrium- oder Kalium)-Schmelzen, das Gemisch aus 53 % Kaliumnitrat, 40 % Natriumnitrit und 7 % Natriumnitrat, das unter dem Namen Hochtemperatur-Salzschnelze (HTS) bekannt ist, organische Wärmeträger, insbesondere die als Diphyl bekannte Mischung aus Diphenyl und Diphenyloxid, Diphyl O(ortho-Dichlorbenzol) sowie Monochlorbenzol oder Mineralöle.

Bei einer Vielzahl von Reaktionen müssen große Wärmemengen abgeführt werden, wofür häufig Wärmeträger eingesetzt werden, beispielsweise Wasser oder andere Wärmeträger, die hierbei verdampfen, das heißt die Wärme über Siedekühlung abführen. Dabei steigt mit zunehmendem Temperaturniveau der Dampfdruck an. So hat beispielsweise Wasserdampf bei 280°C einen Druck von 70 bis 80 bar. Druckapparate sind jedoch teuer. Daher setzt man für höhere Temperaturen, insbesondere im Bereich von etwa 280 bis 400°C, in der Regel flüssige Salzschnmelzen als Wärmeträger ein.

Die vorstehend beschriebene Hochtemperatur-Salzschnmelze eingesetzt, die bis zu einer Temperatur von etwa 480°C temperaturbeständig, erstarrt jedoch bei Temperaturen unterhalb von 142°C. Der Schnmelzpunkt erhöht sich mit der Zeit durch Carbonatbildung im Salz. Für das Handling ist daher ein großer Aufwand erforderlich: das Aufschmelzen wird in der Regel in einem Salzschnmelzebehälter, chargenweise, durchgeführt, und die Schnmelze wird mittels einer Pumpe oder durch Stickstoff in den Reaktor gefördert. Häufig wird nur ein Teilstrom der Hochtemperatur-Salzschnmelze zum Reaktor geleitet und die Hochtemperatur-Salzschnmelze im übrigen über einen Bypass geleitet, der ebenfalls beheizt werden muss. Darüber hinaus ist auch der Katalysatorwechsel aufwändig: hierfür muss man die Hochtemperatur-Salzschnmelze vollständig aus dem Reaktor entleeren oder, falls man die Hochtemperatur-Salzschnmelze im Reaktor erkalten lässt, diese bei erneuter Inbetriebnahme wieder aufwändig aufschmelzen. Somit ist der Einsatz der Hochtemperatur-Salzschnmelze mit einem apparativen und operativen Aufwand zur Inbetriebnahme des Reaktors verbunden.

Darüber hinaus ist die Verwendung der Hochtemperatur-Salzschnmelze im Wärmeverbund einer Gesamtanlage nur unter Verwendung von vollständiger Beheizung der Rohrleitungen möglich, da die Salzmischung ansonsten in den Rohrleitungen erstarren würde.

Die Hochtemperatur-Salzschnmelze ist ein Sauerstoffträger und kann somit bei Leckagen der organischen Substanzen oder Substanzgemische aus dem Reaktor zu Partialoxidationen, bis zum Brand, führen und die Reaktionsrohre abschmelzen. In der Regel wird die Salzschnmelzeseite der Reaktoren drucklos betrieben und die das organische Reaktionsgemisch führenden Reaktionsrohre bei leichtem bis stärkerem Überdruck, um eine Verunreinigung des Reaktionsgemisches durch die Salzschnmelze zu vermeiden. Bei Leckagen in den Rohrwänden drückt sich das organische Reaktionsgemisch automatisch durch die Undichtigkeitsstelle und reagiert auf der Salzschnmelzeseite mit der Salzschnmelze.

Für einen sicheren Betrieb mit der Hochtemperatur-Salzschnmelze werden die Pumpen von oben eingebaut, das heißt sie fördern in der Regel von oben nach unten. Dadurch wird der direkte Kontakt der Wellenlage und Abdichtungen mit der Hochtemperatur-Salzschnmelze vermieden, da es anderenfalls zur Reaktion der Salzschnmelze mit dem Lagerfett kommen kann.

Es war demgegenüber Aufgabe der Erfindung, einen Wärmeträger für Reaktoren zur Verfügung zu stellen, der die oben dargestellten Nachteile nicht aufweist. Insbesondere sollte ein für Rohrbündel-Reaktoren oder Reaktoren mit Wärmetauscherplatten geeigneter Wärmeträger zur Verfügung gestellt werden, der in einem weiten Temperaturbereich im flüssigen Aggregatzustand vorliegt und der auch die übrigen, eingangs dargelegten erforderlichen oder günstigen Eigenschaften für Wärmeträger aufweist, insbesondere günstige Stoffwerte, vor allem hohe Dichte und hohe spezifische Wärme.

Demgemäß wurde überraschend gefunden, dass sich sogenannte ionische Flüssigkeiten für diesen Verwendungszweck besonders gut eignen.

Ionische Flüssigkeiten sind nach der Definition von Wasserscheid und Keim in: Angewandte Chemie 2000, 112, 3926 – 3945 bei relativ niedrigen Temperaturen schmelzende Salze mit nicht molekularem, ionischem Charakter. Sie sind bereits bei relativ niedrigen Temperaturen flüssig und dabei relativ niedrig viskos. Sie besitzen sehr gute Löslichkeiten für eine große Anzahl organischer, anorganischer und polymerer Substanzen. Darüber hinaus sind sie in der Regel nicht brennbar, nicht korrosiv und haben keinen messbaren Dampfdruck.

Ionische Flüssigkeiten sind Verbindungen, die aus positiven und negativen Ionen gebildet, jedoch insgesamt ladungsneutral sind. Die positiven wie auch die negativen Ionen sind überwiegend einwertig, möglich sind jedoch auch multivalente Anionen und/oder Kationen, beispielsweise mit einer bis fünf, bevorzugt mit einer bis vier, weiter bevorzugt mit einer bis drei und ganz besonders bevorzugt mit einer bis zwei elektrischen Ladungen pro Ion. Die Ladungen können sich an verschiedenen lokalisierten oder delokalisierten Bereichen innerhalb eines Moleküls befinden, also betainartig, oder auch wie ein getrenntes Anion und Kation verteilt sein. Bevorzugt sind solche ionischen Flüssigkeiten, die aus mindestens einem Kation und mindestens einem Anion aufgebaut sind.

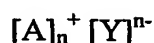
Bekannte Einsatzgebiete für ionische Flüssigkeiten sind insbesondere als Lösungsmittel für chemische Reaktionen, als Hilfsmittel zur Abtrennung von Säuren aus chemischen Reaktionsgemischen, entsprechend der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 10202838.9, als Hilfsstoffe für die Extraktiv-
 5 rektifikation zur Trennung engsiedender oder azeotroper Gemische, wie in WO 02/074718 beschrieben oder als Wärmeträger in solarthermischen Anlagen, entsprechend der Beschreibung in Proceeding of Solar Forum, 2001, April 21 bis 25, Washington, D.C.

Die Erfindung ist nicht eingeschränkt auf spezielle ionische Flüssigkeiten; es können alle
 10 geeigneten ionischen Flüssigkeiten verwendet werden, worunter auch Gemische verschiedener ionischer Flüssigkeiten verstanden werden.

Bevorzugt sind ionische Flüssigkeiten mit möglichst niedrigem Schmelzpunkt, insbesondere unterhalb von 150°C, weiter bevorzugt unterhalb von 80°C, besonders
 15 bevorzugt unterhalb von 25°C.

Vorteilhaft werden ionische Flüssigkeiten als Wärmeträger mit einer Betriebstemperatur, das heißt einem Temperaturbereich, in dem die ionischen Flüssigkeiten im flüssigen Aggregatzustand vorliegen, zwischen +60°C und 360°C, insbesondere zwischen 260 und
 20 360°C.

Bevorzugt werden ionische Flüssigkeiten der allgemeinen Formel



25 wobei n = 1, 2, 3 oder 4 ist und
 das Kation [A] ausgewählt ist aus

- quart. Ammonium-Kationen der allgemeinen Formel,

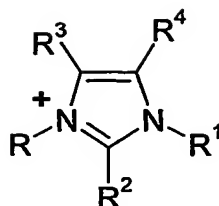


- Phosphonium-Kationen der allgemeinen Formel,



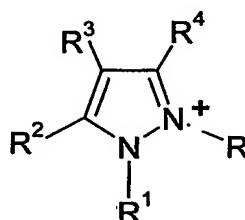
- Imidazolium-Kationen der allgemeinen Formel,

- 5 -



5 sowie alle, der obigen Formel analogen isomeren Imidazoliniumkationen und Imidazolidiniumkationen,

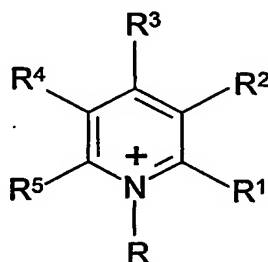
- H-Pyrazolium-Kationen der allgemeinen Formel,



10

sowie 3H-Pyrazolium-Kationen, 4H-Pyrazolium-Kationen, 1-Pyrazolinium-Kationen, 2-Pyrazolinium-Kationen und 3-Pyrazolinium-Kationen,

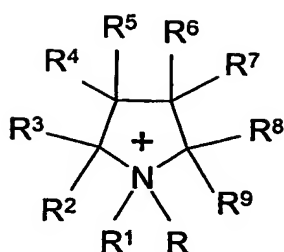
15 - Pyridinium-Kationen der allgemeinen Formel,



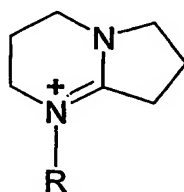
sowie Pyridazinium-, Pyrimidinium- und Pyraziniumionen,

20 - Pyrrolidinium-Kationen der allgemeinen Formel,

- 6 -



- fünf- bis mindestens sechsgliedrige heterocyclische Kationen, die mindestens ein Phosphor- oder Stickstoffatom sowie gegebenenfalls ein Sauerstoff- oder Schwefelatom aufweisen, wie beispielsweise Thiazolium-, Oxazolium, 1,2,4-Triazolium- oder 1,2,3-Triazolium, besonders bevorzugt solche Verbindungen, die mindestens einen fünf- bis sechsgliedrigen Heterocyclus enthalten, der ein, zwei oder drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder ein Sauerstoffatom aufweist, ganz besonders bevorzugt solche mit ein oder zwei Stickstoffatomen,
- und dem 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-enium-Kation sowie dem 1,8-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-enium-Kation:



sowie Oligo- und Polymere, die diese Kationen enthalten, wobei die Reste R, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C1 – C18-Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C2 – C18-Alkyl, C6 – C12-Aryl, C5 – C12-Cycloalkyl oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclus bedeuten oder zwei von ihnen gemeinsam einen ungesättigten, gesättigten oder aromatischen und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenen Ring bilden, wobei die genannten Reste jeweils durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert sein können.

Darin bedeuten gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes $C_1 - C_{18}$ -Alkyl beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Benzyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl, α,α -Dimethylbenzyl, Benzhydryl, p-Tolylmethyl, 1-(p-Butylphenyl)-ethyl, p-Chlorbenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl, p-Methoxybenzyl, m-Ethoxybenzyl, 2-Cyanoethyl, 2-Cyanopropyl, 2-Methoxycarbonethyl, 2-Ethoxycarbonyl, 2-Butoxycarbonylpropyl, 1,2-Di-(methoxycarbonyl)-ethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Butoxyethyl, Diethoxymethyl, Diethoxyethyl, 1,3-Dioxolan-2-yl, 1,3-Dioxolan-2-yl, 2-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxypropyl, 2-Octyloxyethyl, Chlormethyl, 2-Chlorethyl, Trichlormethyl, Trifluormethyl, 1,1-Dimethyl-2-chlorethyl, 2-Methoxyisopropyl, 2-Ethoxyethyl, Butylthiomethyl, 2-Dodecylthioethyl, 2-Phenylthioethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl, 6-Hydroxyhexyl, 2-Aminoethyl, 2-Aminopropyl, 3-Aminopropyl, 4-Aminobutyl, 6-Aminohexyl, 2-Methylaminoethyl, 2-Methylaminopropyl, 3-Methylaminopropyl, 4-Methylaminobutyl, 6-Methylaminohexyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2-Dimethylaminopropyl, 3-Dimethylaminopropyl, 4-Dimethylaminobutyl, 6-Dimethylaminohexyl, 2-Hydroxy-2,2-dimethylethyl, 2-Phenoxyethyl, 2-Phenoxypropyl, 3-Phenoxypropyl, 4-Phenoxybutyl, 6-Phenoxyhexyl, 2-Methoxyethyl, 2-Methoxypropyl, 3-Methoxypropyl, 4-Methoxybutyl, 6-Methoxyhexyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Ethoxypropyl, 3-Ethoxypropyl, 4-Ethoxybutyl oder 6-Ethoxyhexyl und,

gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes $C_2 - C_{18}$ -Alkyl beispielsweise 5-Hydroxy-3-oxa-pentyl, 8-Hydroxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Hydroxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Hydroxy-4-oxa-heptyl, 11-Hydroxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Hydroxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Hydroxy-5-oxa-nonyl, 14-Hydroxy-5,10-oxa-tetradecyl, 5-Methoxy-3-oxa-pentyl, 8-Methoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Methoxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Methoxy-4-oxa-heptyl, 11-Methoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Methoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Methoxy-5-oxa-nonyl, 14-Methoxy-5,10-oxa-tetradecyl, 5-Ethoxy-3-oxa-pentyl, 8-Ethoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Ethoxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Ethoxy-4-oxa-heptyl, 11-Ethoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Ethoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Ethoxy-5-oxa-nonyl oder 14-Ethoxy-5,10-oxa-tetradecyl.

Bilden zwei Reste einen Ring, so können diese Reste gemeinsam bedeuten 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 2-Oxa-1,3-propylen, 1-Oxa-1,3-propylen, 2-Oxa-1,3-propylen, 1-Oxa-1,3-

propenylen, 1-Aza-1,3-propenylen, 1-C₁-C₄-Alkyl-1-aza-1,3-propenylen, 1,4-Buta-1,3-dienylen, 1-Aza-1,4-buta-1,3-dienylen oder 2-Aza-1,4-buta-1,3-dienylen.

Die Anzahl der Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder Iminogruppen ist nicht
5 beschränkt. In der Regel beträgt sie nicht mehr als 5 in dem Rest, bevorzugt nicht mehr als 4 und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 3.

Weiterhin befinden sich zwischen zwei Heteroatomen in der Regel mindestens ein Kohlenstoffatom, bevorzugt mindestens zwei.

10

Substituierte und unsubstituierte Iminogruppen können beispielsweise Imino-, Methylimino-, *iso*-Propylimino, *n*-Butylimino oder *tert*-Butylimino sein.

15

Weiterhin bedeuten funktionelle Gruppen Carboxy, Carboxamid, Hydroxy, Di-(C₁-C₄-Alkyl)-amino, C₁-C₄-Alkyloxycarbonyl, Cyano oder C₁-C₄-Alkyloxy,

20

gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C₆ – C₁₂-Aryl beispielsweise Phenyl, Toly, Xylyl, α -Naphthyl, α -Naphthyl, 4-Diphenylyl, Chlorphenyl, Dichlorphenyl, Trichlorphenyl, Difluorphenyl, Methylphenyl, Dimethylphenyl, Trimethylphenyl, Ethylphenyl, Diethylphenyl, *iso*-Propylphenyl, *tert*-Butylphenyl, Dodecylphenyl, Methoxyphenyl, Dimethoxyphenyl, Ethoxyphenyl, Hexyloxyphenyl, Methylnaphthyl, Isopropylphenyl, Chlornaphthyl, Ethoxynaphthyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2- oder 4-Nitrophenyl, 2,4- oder 2,6-Dinitrophenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Acetylphenyl, Methoxyethylphenyl oder Ethoxymethylphenyl,

25

30

gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C₅ – C₁₂-Cycloalkyl beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl, Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl, Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, Diethylcyclohexyl, Butylcyclohexyl, Methoxycyclohexyl, Dimethoxycyclohexyl, Diethoxycyclohexyl, Butylthiocyclohexyl, Chlorcyclohexyl, Dichlorcyclohexyl, Dichlorcyclopentyl sowie ein gesättigtes oder ungesättigtes bicyclisches System wie z.B. Norbornyl oder Norbornenyl,
35 ein fünf- bis sechsgliedriger, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisender Heterocyclen beispielsweise Furyl, Thiophenyl, Pyrrol, Pyridyl, Indolyl, Benzoxazolyl, Dioxolyl, Dioxyl, Benzimidazolyl, Benzthiazolyl, Dimethylpyridyl,

Methylchinolyl, Dimethylpyrryl, Methoxyfuryl, Dimethoxypyridyl, Difluorpyridyl, Methylthiophenyl, Isopropylthiophenyl oder tert.-Butylthiophenyl und

C₁ bis C₄-Alkyl beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl oder tert.-Butyl.

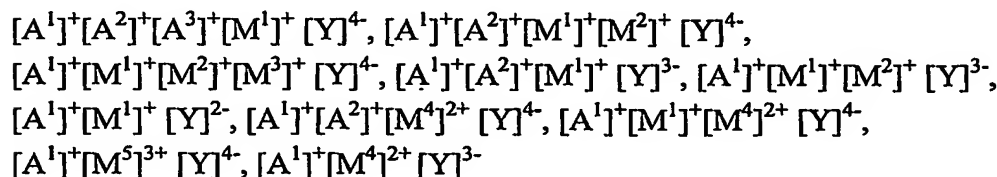
Bevorzugt sind R, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Butyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Cyanoethyl, 2-(Methoxycarbonyl)-ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)-ethyl, 2-(n-Butoxycarbonyl)-ethyl, Benzyl, Acetyl, Dimethylamino, Diethylamino und Chlor.

Zusätzlich Verwendung finden können gemischte Spezies



wobei A¹, A², A³ und A⁴ unabhängig voneinander aus den für [A] genannten Gruppen ausgewählt sind.

Daneben können Verwendung finden gemischte Spezies mit Metallkationen



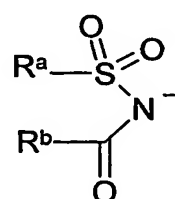
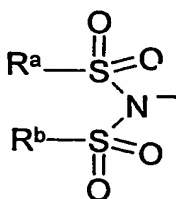
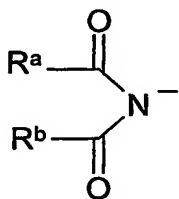
wobei M¹, M², M³ einwertige Metallkationen, M⁴ zweiwertige Metallkationen und M⁵ dreiwertige Metallkationen darstellen.

Als Anionen sind prinzipiell alle Anionen einsetzbar:

Das Anion [Y] ist bevorzugt ausgewählt aus

- der Gruppe der Halogenide bzw. halogenhaltigen Verbindungen der Formel:
Cl⁻, Br⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, AlCl₄⁻, Al₂Cl₇⁻, FeCl₄⁻, BCl₄⁻, SbF₆⁻, AsF₆⁻, ZnCl₃⁻, SnCl₃⁻,
CF₃SO₃⁻, (CF₃SO₃)₂N⁻, CF₃CO₂⁻, CCl₃CO₂⁻, CN⁻, SCN⁻, OCN⁻
- der Gruppe der Sulfate, Sulfite oder der Sulfonate der allgemeinen Formel:
- SO₄²⁻, HSO₄⁻, SO₃²⁻, HSO₃⁻, R^aOSO₃⁻, R^aSO₃⁻

- der Gruppe der Phosphate der allgemeinen Formel
 PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , $\text{R}^a\text{PO}_4^{2-}$, HR^aPO_4^- , $\text{R}^a\text{R}^b\text{PO}_4^-$
- der Gruppe der Phosphonate oder der Phosphinate der allgemeinen Formel:
 R^aHPO_3^- , $\text{R}^a\text{R}^b\text{PO}_2^-$, $\text{R}^a\text{R}^b\text{PO}_3^-$
- 5 • der Gruppe der Phosphite der allgemeinen Formel:
 PO_3^{3-} , HPO_3^{2-} , H_2PO_3^- , $\text{R}^a\text{PO}_3^{2-}$, R^aHPO_3^- , $\text{R}^a\text{R}^b\text{PO}_3^-$
- der Gruppe der Phosphonite oder der Phosphinite der allgemeinen Formel:
 $\text{R}^a\text{R}^b\text{PO}_2^-$, R^aHPO_2^- , $\text{R}^a\text{R}^b\text{PO}^-$, R^aHPO^-
- der Gruppe der Carbonsäuren der allgemeinen Formel:
 R^aCOO^-
- 10 • der Gruppe der Borate der allgemeinen Formel:
 BO_3^{3-} , HBO_3^{2-} , H_2BO_3^- , $\text{R}^a\text{R}^b\text{BO}_3^-$, R^aHBO_3^- , $\text{R}^a\text{BO}_3^{2-}$
- der Gruppe der Boronate der allgemeinen Formel:
 $\text{R}^a\text{BO}_2^{2-}$, $\text{R}^a\text{R}^b\text{BO}^-$
- 15 • der Gruppe der Carbonate oder der Kohlensäureester der allgemeinen Formel:
 HCO_3^- , CO_3^{2-} , R^aCO_3^-
- der Gruppe der Silikate oder der Kieselsäuresäureester der allgemeinen Formel:
 SiO_4^{4-} , HSiO_4^{3-} , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, H_3SiO_4^- , $\text{R}^a\text{SiO}_4^{3-}$, $\text{R}^a\text{R}^b\text{SiO}_4^{2-}$, $\text{R}^a\text{R}^b\text{R}^c\text{SiO}_4^-$, $\text{HR}^a\text{SiO}_4^{2-}$,
 $\text{H}_2\text{R}^a\text{SiO}_4^-$, $\text{HR}^a\text{R}^b\text{SiO}_4^-$
- 20 • der Gruppe der Alkyl- bzw. Arylsilan-Salze der allgemeinen Formel:
 $\text{R}^a\text{SiO}_3^{3-}$, $\text{R}^a\text{R}^b\text{SiO}_2^{2-}$, $\text{R}^a\text{R}^b\text{R}^c\text{SiO}^-$, $\text{R}^a\text{R}^b\text{R}^c\text{SiO}_3^-$, $\text{R}^a\text{R}^b\text{R}^c\text{SiO}_2^-$, $\text{R}^a\text{R}^b\text{SiO}_3^{2-}$
- der Gruppe der Carbonsäureimide, Bis(sulfonyl)imide oder der Sulfonylimide der allgemeinen Formel:



25

- der Gruppe der Alkoxide oder der Aryloxide der allgemeinen Formel:
 R^aO^-
- 30 • der Gruppe der komplexen Metallionen wie $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, MnO_4^- , $\text{Fe}(\text{CO})_4^-$

und die Reste R^a , R^b , R^c unabhängig voneinander jeweils C1 – C18-Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C2 – C18-Alkyl, C6 – C12-Aryl, C5 – C12-Cycloalkyl oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclen bedeuten oder zwei von ihnen gemeinsam einen ungesättigten, gesättigten oder aromatischen und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenen Ring bilden, wobei die genannten Reste jeweils durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert sein können.

Darin bedeuten gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C₁ – C₁₈-Alkyl beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Benzyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl, α,α -Dimethylbenzyl, Benzhydryl, p-Tolylmethyl, 1-(p-Butylphenyl)-ethyl, p-Chlorbenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl, p-Methoxybenzyl, m-Ethoxybenzyl, 2-Cyanoethyl, 2-Cyanopropyl, 2-Methoxycarbonethyl, 2-Ethoxycarbonylethyl, 2-Butoxycarbonylpropyl, 1,2-Di-(methoxycarbonyl)-ethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Butoxyethyl, Diethoxymethyl, Diethoxyethyl, 1,3-Dioxolan-2-yl, 1,3-Dioxan-2-yl, 2-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxypropyl, 2-Octyloxyethyl, Chlormethyl, 2-Chlorethyl, Trichlormethyl, Trifluormethyl, 1,1-Dimethyl-2-chlorethyl, 2-Methoxyisopropyl, 2-Ethoxyethyl, Butylthiomethyl, 2-Dodecylthioethyl, 2-Phenylthioethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl, 6-Hydroxyhexyl, 2-Aminoethyl, 2-Aminopropyl, 3-Aminopropyl, 4-Aminobutyl, 6-Aminohexyl, 2-Methylaminoethyl, 2-Methylaminopropyl, 3-Methylaminopropyl, 4-Methylaminobutyl, 6-Methylaminoethyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2-Dimethylaminopropyl, 3-Dimethylaminopropyl, 4-Dimethylaminobutyl, 6-Dimethylaminoethyl, 2-Hydroxy-2,2-dimethylethyl, 2-Phenoxyethyl, 2-Phenoxypropyl, 3-Phenoxypropyl, 4-Phenoxybutyl, 6-Phenoxyhexyl, 2-Methoxyethyl, 2-Methoxypropyl, 3-Methoxypropyl, 4-Methoxybutyl, 6-Methoxyhexyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Ethoxypropyl, 3-Ethoxypropyl, 4-Ethoxybutyl oder 6-Ethoxyhexyl und,

gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C₂ – C₁₈-Alkyl beispielsweise 5-Hydroxy-3-oxa-pentyl, 8-Hydroxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Hydroxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Hydroxy-4-oxa-heptyl, 11-Hydroxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Hydroxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Hydroxy-5-oxa-nonyl, 14-Hydroxy-5,10-oxa-tetradecyl, 5-Methoxy-3-oxa-pentyl, 8-Methoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Methoxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Methoxy-4-oxa-heptyl, 11-Methoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Methoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Methoxy-5-oxa-nonyl, 14-Methoxy-5,10-oxa-tetradecyl, 5-Ethoxy-3-oxa-pentyl, 8-Ethoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Ethoxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Ethoxy-4-oxa-heptyl, 11-Ethoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Ethoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Ethoxy-5-oxa-nonyl oder 14-Ethoxy-5,10-oxa-tetradecyl.

Bilden zwei Reste einen Ring, so können diese Reste gemeinsam bedeuten 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 2-Oxa-1,3-propylen, 1-Oxa-1,3-propylen, 2-Oxa-1,3-propylen, 1-Oxa-1,3-propenylene, 1-Aza-1,3-propenylene, 1-C₁-C₄-Alkyl-1-aza-1,3-propenylene, 1,4-Buta-1,3-dienylene, 1-Aza-1,4-buta-1,3-dienylene oder 2-Aza-1,4-buta-1,3-dienylene.

Die Anzahl der Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder Iminogruppen ist nicht beschränkt. In der Regel beträgt sie nicht mehr als 5 in dem Rest, bevorzugt nicht mehr als 4 und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 3.

Weiterhin befinden sich zwischen zwei Heteroatomen in der Regel mindestens ein Kohlenstoffatom, bevorzugt mindestens zwei.

Substituierte und unsubstituierte Iminogruppen können beispielsweise Imino-, Methylimino-, *iso*-Propylimino, *n*-Butylimino oder *tert*-Butylimino sein.

Weiterhin bedeuten funktionelle Gruppen Carboxy, Carboxamid, Hydroxy, Di-(C₁-C₄-Alkyl)-amino, C₁-C₄-Alkyloxycarbonyl, Cyano oder C₁-C₄-Alkyloxy,

gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C₆ – C₁₂-Aryl beispielsweise Phenyl, Toly, Xylyl, α -Naphthyl, α -Naphthyl, 4-Diphenylyl, Chlorphenyl, Dichlorphenyl, Trichlorphenyl, Difluorphenyl, Methylphenyl, Dimethylphenyl, Trimethylphenyl, Ethylphenyl, Diethylphenyl, *iso*-Propylphenyl, *tert*-Butylphenyl, Dodecylphenyl, Methoxyphenyl, Dimethoxyphenyl, Ethoxyphenyl, Hexyloxyphenyl, Methyl-naphthyl, Isopropyl-naphthyl, Chlornaphthyl, Ethoxynaphthyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-

Trimethylphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2- oder 4-Nitrophenyl, 2,4- oder 2,6-Dinitrophenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Acetylphenyl, Methoxyethylphenyl oder Ethoxymethylphenyl,

- 5 gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes $C_5 - C_{12}$ -Cycloalkyl beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl, Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl, Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, Diethylcyclohexyl, Butylcyclohexyl, Methoxycyclohexyl, Dimethoxycyclohexyl, Diethoxycyclohexyl, 10 Butylthiocyclohexyl, Chlorcyclohexyl, Dichlorcyclohexyl, Dichlorcyclopentyl sowie ein gesättigtes oder ungesättigtes bicyclisches System wie z.B. Norbornyl oder Norbornenyl, ein fünf- bis sechsgliedriger, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisender Heterocyclen beispielsweise Furyl, Thiophenyl, Pyrrol, Pyridyl, Indolyl, Benzoxazolyl, Dioxolyl, Dioxyl, Benzimidazolyl, Benzthiazolyl, Dimethylpyridyl, 15 Methylchinolyl, Dimethylpyrrol, Methoxyfuryl, Dimethoxypyridyl, Difluorpyridyl, Methylthiophenyl, Isopropylthiophenyl oder tert.-Butylthiophenyl und

C_1 bis C_4 -Alkyl beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl oder tert.-Butyl.

20

Bevorzugt sind R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Butyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Cyanoethyl, 2-(Methoxycarbonyl)-ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)-ethyl, 2-(n-Butoxycarbonyl)-ethyl, Dimethylamino, Diethylamino und Chlor.

25

Besonders bevorzugt sind ionische Flüssigkeiten, die nicht korrosiv oder sogar passivierend wirken. Hierzu zählen insbesondere ionische Flüssigkeiten mit Sulfat-, Phosphat-, Borat- oder Silikatanionen. Besonders bevorzugt sind Lösungen von anorganischen Salzen in ionischen Flüssigkeiten sowie metallkationenhaltige ionische Flüssigkeiten des Typs $[A^1]^+ [M^1]^+ [Y]^{2-}$, die eine verbesserte Temperaturstabilität der 30 ionischen Flüssigkeit bewirken. Insbesondere bevorzugt hierfür sind Alkali- und Erdalkalimetalle bzw. deren Salze.

Besonders bevorzugt sind ionische Flüssigkeiten, die als Kation ein Imidazolium-, ein Pyridinium- oder ein Phosphonium-Kation aufweisen.

35

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die ionische Flüssigkeit als Wärmeträger für die indirekte Zu- oder Abführung von Wärme aus einem Rohrbündelreaktor verwendet.

- 5 Die übliche Bauart von Rohrbündelreaktoren besteht aus einem, in der Regel zylinderförmigen Behälter, in dem ein Bündel, d.h. eine Vielzahl von Kontaktrohren in üblicherweise vertikaler Anordnung untergebracht ist. Diese Kontaktrohre, die gegebenenfalls geträgerte Katalysatoren enthalten können, sind mit ihren Enden in
10 Rohrböden abdichtend befestigt und münden in jeweils eine am oberen beziehungsweise am unteren Ende mit dem Behälter verbundene Haube. Über die Hauben wird das die Kontaktrohre durchströmende Reaktionsgemisch zu- beziehungsweise abgeführt. Durch den die Kontaktrohre umgebenden Raum wird ein Wärmeträger-Kreislauf geleitet, um die Wärmebilanz, insbesondere bei Reaktionen mit starker Wärmetönung, auszugleichen. Aus wirtschaftlichen Gründen werden Reaktoren mit einer möglichst großen Zahl von
15 Kontaktrohren eingesetzt, wobei die Zahl der untergebrachten Kontaktrohre bevorzugt im Bereich von 10000 bis 30000 liegt (vgl. DE-A 44 31 949).

Bezüglich des Wärmeträger-Kreislaufs ist es bekannt, in jedem waagerechten Schnitt des Reaktors eine weitgehend homogene Temperaturverteilung des Wärmeträgers zu
20 realisieren, um möglichst alle Kontaktrohre gleichmäßig am Reaktionsgeschehen zu beteiligen (z.B. DE-B 16 01 162). Der Glättung der Temperaturverteilung dient die Wärmezuführung beziehungsweise Wärmeabführung über jeweils an den Reaktorenden angebrachten äußeren Ringleitungen mit einer Vielzahl von Mantelöffnungen, wie sie beispielsweise in DE-B 34 09 159 beschrieben sind.

25 Eine weitere Verbesserung des Wärmeüberganges wird durch den Einbau von Umlenkscheiben erreicht, die abwechselnd in der Reaktormitte und am Reaktorrand einen Durchtrittsquerschnitt freilassen. Eine derartige Anordnung ist insbesondere für ringförmig angeordnete Rohrbündel mit einem freien zentralen Raum geeignet und beispielsweise aus
30 GB-B 31 01 75 bekannt.

Die Erfindung ist nicht eingeschränkt auf die oben erwähnten Ausführungsformen von Rohrbündelreaktoren, insbesondere nicht auf die zylindrische Reaktorgeometrie, sondern allgemein für Rohrbündelreaktoren anwendbar.

35

Vorteilhaft ist hierbei, dass ionische Flüssigkeiten besonders günstige Stoffwerte aufweisen, insbesondere bezüglich des Produkts aus Dichte und spezifischer

Wärmekapazität: Die Gegenüberstellung der maßgeblichen Stoffwerte für die klassische Salzschnmelze aus Kaliumnitrat und Natriumnitrit und für die ionische Flüssigkeit 1-Methyl-3-Octyl-Imidazolium-Hexafluorophosphat (C_8mim)(PF_6)

	Dichte [kg/m^3]	c_p [$J/kg/K$]	Dichte x c_p [$J/m^3/K$]
Klassische Salzschnmelze ($KNO_3/NaNO_2$)	1820	1560	2 839 200
ionische Flüssigkeit (C_8mim)(PF_6)	1400	2500	3 500 000

5

zeigt, dass bei gleicher Umlaufmenge die ionische Flüssigkeit ca. 23,3% mehr Wärme aufnehmen kann als die klassische Salzschnmelze. Dies hat eine Reihe von verfahrenstechnischen Vorteilen. Zum einen wird die Temperaturdifferenz des Wärmeträgers zwischen Reaktoreintritt und -austritt um ca. 1/5 geringer mit der Folge, dass die radiale Temperaturdifferenz in den Kontaktrohren über den Querschnitt des Kontaktrohrbündels geringer wird und somit die angestrebte weitestgehend homogene Temperaturverteilung, also Isothermie über den Reaktorquerschnitt verbessert wird. In der Folge ist es möglich, die maximale Hot-Spot-Temperatur-Differenz zwischen den einzelnen Kontaktrohren, beispielsweise in der Oxidationsreaktion zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid, von ca. 15°C in bekannten Rohrbündelreaktoren auf ca. 10°C abzusinken. Dies führt zu einer verbesserten Selektivität der Reaktion und in der Folge zu einer Erhöhung der Ausbeute. Darüber hinaus kann die Kapazität des Reaktors um bis zu 2 % gesteigert werden, ohne die Betriebssicherheit zu gefährden.

20

Darüber hinaus wird durch die verbesserte Wärmeaufnahme durch den erfindungsgemäß einzusetzenden Wärmeträger, um beispielhaft 23,3%, die für die Abführung derselben Wärmemenge erforderliche Wärmeträgermenge entsprechend, d.h. um beispielhaft 23,3% geringer. Dies ergibt enorme wirtschaftliche Vorteile, insbesondere eine Ersparnis in der Antriebsleistung der Pumpen.

25

Ionische Flüssigkeiten sind darüber hinaus in der Regel ungiftig und nicht brennbar. Ihr Einsatz ist nicht eingeschränkt auf eine spezielle Pumpenanordnung, da der Kontakt mit dem Lagerfett der Pumpen in der Regel unkritisch ist. Für ionische Flüssigkeiten, können Standardpumpen mit größeren Förderhöhen eingesetzt werden, wobei eine zusätzliche

Pumpenabdichtung mit einer Sperrflüssigkeit möglich ist, die ebenfalls aus einer ionischen Flüssigkeit gebildet sein kann.

Die ionischen Flüssigkeiten können vorteilhaft auch als Wärmeträger in Reaktoren eingesetzt werden, die mit Wärmetauscherplatten ausgestattet sind, durch die der Wärmeträger strömt. Derartige Reaktoren sind beispielsweise in DE-A 199 52 964 beschrieben.

Besonders vorteilhaft ist die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten als Wärmeträger in Reaktoren zur Durchführung von exothermen Reaktionen, insbesondere von partiellen Oxidationen, besonders bevorzugt zur Herstellung von Acrolein, Acrylsäure, Phthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid oder zur Herstellung von Chlor durch Oxidation von Chlorwasserstoff.

Insbesondere können ionische Flüssigkeiten zum Ersatz der Eingangs definierten klassischen Hochtemperatur-Salzschnmelze, zum Ersatz von Wärmeträgerölen, Monochlorbenzol sowie von Wärmeträgern, die zur Siedekühlung oder zur Kondensation von Dampf verwendet werden, in allen bekannten Einsatzbereichen der genannten Wärmeträger in Reaktoren eingesetzt werden. Beispielsweise ist es möglich, die bislang zur Herstellung von Acrylnitril-Benzol-Styrol (ABS) oder Polyamid 6.6 verwendeten Marlotherm-Wärmeträgeröle oder das zur Herstellung von Phosgen eingesetzte Monochlorbenzol durch ionische Flüssigkeiten zu ersetzen.

BASF Aktiengesellschaft

10. April 2003
B03/0056 IB/HKE/KUD/arw

5

Patentansprüche

10

15

20

25

30

35

1. Verwendung einer ionischen Flüssigkeit als Wärmeträger für die indirekte Zu- oder Abführung von Wärme aus einem Reaktor.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die ionische Flüssigkeit eine Schmelztemperatur unterhalb von 150°C, bevorzugt unterhalb von 80°C, besonders bevorzugt unterhalb von 25°C, aufweist.
3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die ionische Flüssigkeit als Wärmeträger eine Betriebstemperatur zwischen +60°C und 360°C, bevorzugt zwischen 260 und 360°C hat.
4. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor ein Rohrbündelreaktor ist.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor mit Wärmetauscherplatten ausgestattet ist, die von der ionischen Flüssigkeit als Wärmeträger durchströmt sind.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man eine ionische Flüssigkeit einsetzt, die ein Sulfat-, Phosphat-, Borat- oder Silikatanion enthält.
7. Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die ionische Flüssigkeit ein einwertiges Metall-Kation, insbesondere ein Alkalimetall-Kation sowie ein weiteres Kation, insbesondere ein Imidazolium-Kation, enthält.
8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man eine ionische Flüssigkeit einsetzt, die als Kation ein Imidazolium-, Pyridinum- oder Phosphonium-Kation enthält.

- 2 -

9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 für die Abführung der Reaktionswärme einer exothermen Reaktion, insbesondere einer partiellen Oxidation, besonders bevorzugt zur Herstellung von Acrolein, Acrylsäure, Phthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid oder zur Herstellung von Chlor durch Oxidation von Chlorwasserstoff.

5

10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die ionische Flüssigkeit als Ersatz für die Hochtemperatur-Salzschmelze, für ein Wärmeträgeröl, für Monochlorbenzol oder für einen Wärmeträger, der zur Siedekühlung oder zur Kondensation von Dampf verwendet wird, einsetzt.

10

BASF Aktiengesellschaft

10. April 2003
B03/0056 IB/HKE/KUD/arw

5

Zusammenfassung

Es wird die Verwendung einer ionischen Flüssigkeit als Wärmeträger für die indirekte Zu- oder Abführung von Wärme aus einem Reaktor beschrieben.